Ueber Condensationen

des

m-Nitrobenzaldehyds mit Acetophenon und mit α-Methylpyridylketon

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

F. Grünsaft

aus Odessa.

Odessa.
Druck von W. Grünsaft.
1895.

Ueber Condensationen

des

m-Nitrobenzaldehyds mit Acetophenon und mit α-Methylpyridylketon

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

F. Grünsaft

aus Odessa.

Odessa.
Druck von W. Grünsaft.
1895.

Дозволено цензурою. Одесса, 12 Апрѣля 1895 г.

Seinen theueren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimen Hofrathes Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank für das mir während der ganzen Studienzeit erwiesene Wohlwollen auszusprechen.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein Herrn Prof. Dr. P. Friedländer, sowie Herrn Prof. Dr. E. Dieckhoff für das freundliche Entgegenkommen während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule hiermit herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0169

Es ist kaum siebzig Jahre her, dass sämmtliche Chemiker behaupteten, wir seien nicht im Stande, irgend eine zusammengesetzte Kohlenstoffverbindung oder eine sogenannte „organische Verbindung“ künstlich in unseren Laboratorien herzustellen. Nur die mystische „Vis vitalis“ sollte diese Verbindungen zu Stande bringen können. Als daher im Jahre 1828 Friedrich Wöhler in Göttingen zum ersten Mal dieses Dogma thatsächlich widerlegte, und auf künstlichem Wege aus rein anorganischen Körpern den rein „organischen“ Harnstoff darstellte war man im höchsten Grade erstaunt und überascht. In der neueren Zeit ist es nun durch die Fortschritte der synthetischen Chemie gelungen, derartige „organische“ Kohlenstoffverbindungen rein künstlich in grosser Manigfaltigkeit in unseren Laboratorien aus anorganischen Substanzen herzustellen. Selbst viele höchst verwickelte Kohlenstoffverbindungen werden jetzt künstlich zusammengesetzt. Die Pflanzensäuren, die Fette, viele der complicirtesten Pflanzenfarbstoffe, die Harnsäure, Zuckerarten, Pflanzenbasen u. s. w. hat man auf künstlichem Wege

herzustellen gelernt; und jedes Jahr bringt neue Synthesen solcher Stoffe, deren alleinige Erzeugerin bisher die Natur war. Freilich sind wir noch weit davon entfernt, alle Verbindungen des pflanzlichen und thierischen Organismus synthetisch herstellen zu können. So sind von den in der Natur vorkommenden organischen Stoffen noch ganze Gruppen ihrer Constitution nach unaufgeklärt. Erst in den letzten Jahren hat die chemische Forschung begonnen, über die grosse und wichtige Classe der Pflanzenbasen (Alkaloide) einiges Licht zu verbreiten. Die Eiweisskörper die den wesentlichen Bestandtheil des Organismus bilden —sind noch in ein fast vollständiges Dunkel gehüllt und harren noch der Aufklärung ihrer Constitution. Wir haben aber keinen Grund, daran zu zweifeln, dass wir in die chemische Bauart auch dieser am meisten zusammengesetzten und zugleich die wichtigsten von allen Verbindungen, welche die Natur uns bietet, einst eindringen werden und dass es uns gelingen wird früher oder später auch diese wichtigsten Träger der Lebensfunctionen künstlich in unseren chemischen Werkstätten zu erzeugen.

Unter den verschiedenen Synthesen, welche zum Aufbau von complicirteren organischen Verbindungen und zur Erklärung deren Constitution dienten, haben die durch Condensation bewirkten fast immer zu den besten Ergebnissen geführt. Unter Condensationen organischer Verbindungen im allgemeinen und im weitesten Sinne versteht man solche chemische Vorgänge, bei denen durch Zusammentritt von mehreren gleich- oder verschiedenartiger Molecülen ein neues Molecül durch die gegenseitige Bindung der Atome entsteht. Die Condensation spielt in der synthetischen Chemie eine sehr wichtige Rolle— sie ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die

Darstellung neuer Körper und Körperclassen. Dieser Process ist wahrscheinlich auch der einzige Weg, auf dem sich in der Natur die complicirtesten Verbindungen bilden. So könnte es, nach Bayer [1]), der Formaldehyd CH_2O sein, welcher zunächst in den grünen Pflanzentheilen durch Reduction der Kohlensäure CO_2 gebildet wird; aus ihm entständen dann die Zuckerarten durch einen Polymerisationsprocess:

$$6\ C\ H_2\ O = C_6\ H_{12}\ O_6,$$

welcher unter dem Einfluss des Zelleninhalts eintritt.

Vorzugsweise sind es Aldehyde, die sich besonders gut zur Ausführung von Condensationen eignen. Dieselbe besitzen eine besondere Neigung sich zu polymerisiren; mehrere Molecüle einer und derselben Substanz treten zusammen und bilden eine Verbindung, welche die gleiche Zusammensetzung, aber ein höheres Moleculargewicht als der Aldehyd besitzt. Dieser Vorgang beruht auf dem Uebergang der doppelten Sauerstoffbindung in einfache; aus dem gesättigten Molecül R.CH=O wird die zweiwerthige Gruppe

$$R—CH\overset{—}{=}O\overset{—}{=},$$

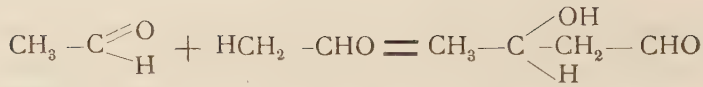
deren freie Valenzen sich nun mit den Elementen anderer Aldehydmolecüle sättigen.

Einer der einfachsten Vorgänge dieser Art spielt sich zum B. zwischen zwei Molecülen Acetaldehyd ab. Bei der Einwirkung von mässig concentrirter Salzsäure auf ein Gemisch von Aldehyd $CH_3.CHO$ und Wasser von 0^0 entsteht nach Wurtz [2]) der β-Oxybutyraldehyd, das Aldol:

---

[1]) Berichte der D. Chem. Ges. 3, 67.

[2]) Berichte der D. Chem. Ges. 14, 2069.



Diese Bildung stellt den zuerst bekannt gewordenen Fall einer sehr häufig eintretenden Reaction der Aldehyde, der sog. Aldolcondensation, dar, welche in neuester Zeit eine ganz besondere Ausdehnung erhalten hat, indem vermittelst dieser die höchst wichtigen Synthesen der Zuckerarten von Emil Fischer [1]) ausgeführt worden sind. Ihm gelang es, mittelst der Aldolcondensation, der experimentellen Schwierigkeiten, welche die Zuckerarten durch ihre leichte Zersetzlichkeit, die dadurch bedingte schwere Trennbarkeit von begleitenden Stoffen und andere Umstände bieten, in so vollkommener Weise Herr zu werden, dass die synthetische Gewinnung von Zuckerarten, die Ueberführung der bekannten Zucker in andere Vertreter derselben Körperclasse und damit die Auffindung zahlreicher neuer Zuckerarten und die Klarlegung ihrer gegenseitigen Beziehungen in rascher Folge als Früchte seiner planvollen Untersuchungen geerntet wurden.

Aber nicht allein auf dem eben besprochenen Gebiete hat die Condensation der Aldehyde so gute Dienste geleistet.

Die Aldehyde sind im Stande, mehr als irgend eine andere Verbindung mit verschiedenen Körpern zusammenzutreten. Mit Aminen, Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und noch vielen anderen Körpern geben sie sehr leicht Condensationsproducte. Meistens geschieht es unter Austritt von Wasser, wobei der Aldehyd Sauerstoff, der mit diesem

[1]) B. 23, 2114

zusammentretende Körper Wasserstoff verliert.

Ehe ich nun zum Gegenstand meiner Arbeit übergehe, möchte ich einen kurzen Blick auf die wichtigsten Synthesen der Aldehyde werfen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe setzen sich in Gegenwart wasserentziehender Mittel zu je 2 Mol. mit 1 Mol. eines Aldehydes um unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser.

So gelangte O. Fischer [1]) aus Paraldehyd und Toluol zum α—p—Ditolyläthan:

$$CH_3—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 2C_6H_5—CH_3 = CH_3—CH\begin{matrix}C_6H_4—CH_3\\C_6H_4—CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Wird ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzol mit Chlorzink unter Druck 5—6 Stunden auf 250—280° erhitzt, so erhält man Triphenylmethan:

$$C_6H_5—C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + 2C_6H_6 = C_6H_5—CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

Unter den gleichen Umständen bildet sich aus Benzaldehyd und Toluol ein Phenylditolylmethan [2])

$$C_6H_5—CH:(C_6H_4—CH_3)_2.$$

Aromatische Amine condensiren sich mit Aldehyden nach dem gleichen Reactionstypus, wie die Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5—CHO + 2C_6H_5—N:(CH_3)_2 =$$

---

[1]) Berichte der D. Chem. Ges. 7, 1193.

[2]) Berichte der D. Chem. Ges. 19, 1876.

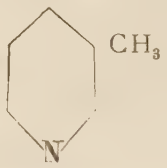
$$= C_6H_5—CH\begin{matrix}C_6H_4—N:(CH_3)_2\\ C_6H_4—N:(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O$$

Diese synthetische Methode, gleich werthvoll für Wissenschaft und Technik, nahm ihren Ausgangspunkt von der 1877 durch O. Fischer aufgefundenen Darstellung des „Leukomalachitgrüns", des Tetramethyl—p—diamidotriphenylmethans. Die Feststellung der Constitutionsformeln der bei dieser Methode entstehenden Condensationsproducte, worüber eine zeitlang lebhaft discutirt wurde, ist durch die classischen Arbeiten von E. und O. Fischer [1]) in glänzender Weise erfolgt.

Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aldehydammoniaken auf Aldehyden gelangt man zu den Pyridinbasen. Die hierher gehörige Reactionen sind seit lange bekannt; trotzdem ist der Verlauf der Umsetzung noch nicht so weit aufgeklärt, dass sich mehr als summarische Umsetzungsgleichungen geben lassen.

I $2CH_2=CH—CHO + NH_3 = C_6H_9ON + H_2O$

Acroleïn — Acroleïnammoniak

II $C_6H_9ON = H_2O +$ 

β-Methylpyridin,
β-Picolin

Durch Erhitzen von Aldehydammoniak

$CH_3—CH(OH)NH_2$

mit Aldehyd $CH_3.CHO$ gelangte Dürkopf [2]) zum α-Methyl-β'-Aethylpyridin $CH_3—C_5H_3N—C_2H_5$.

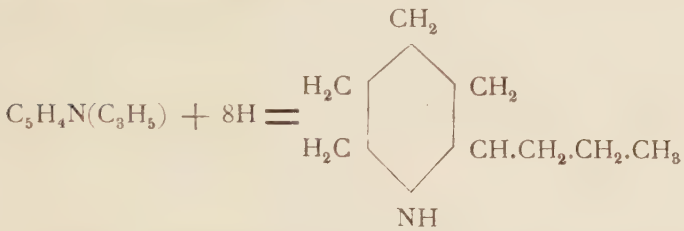
[1]) Annal. der Chem. 206, 83—158.

[2]) B. 20, 444; 21, 294.

Aus α-Picolin durch Condensation mit Aldehyd entsteht das α-Allylpyridin

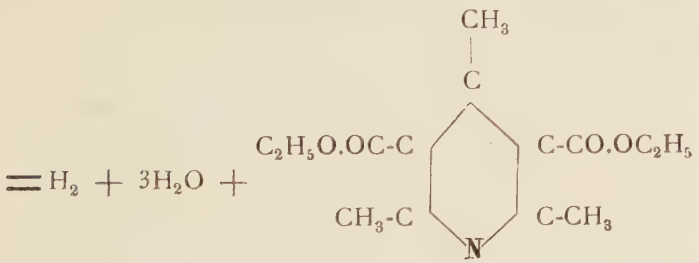
$$C_5H_4N—CH_3 + OHC—CH_3 =$$
$$= C_5H_4N—CH=CH—CH_3 + H_2O$$

und aus diesem gelangte Ladenburg [1]) durch Reduction mit Narium in alkoholischer Lösung zum Coniin (rechtsdrehendes α-Normalpropylpiperidin):



Diese synthetische Darstellung eines in der Natur im Schierling (Conium maculatum) vorkommenden Körpers stellt den zuerst bekannt gewordenen Fall einer vollständigen Synthese eines natürlichen Alkoloides dar.

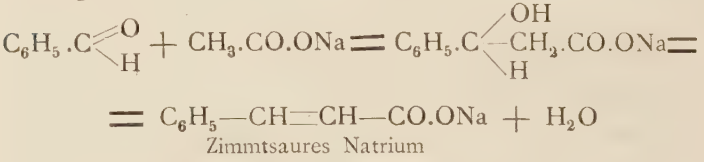
Mit Acetessigester vereinigen sich die Aldehyde der fetten und der aromatischen Reihe, in Gegenwart von Ammoniak, unter Abspaltung von Wasser zu homologen Pyridindihydrodicarbonsäureestern:



[1]) B. 19, 2578.

Diese von Hantzsch [1]) im Jahre 1881 aufgefundene Synthese liefert meistens vorzügliche Ausbeuten und bildet daher einen wichtigen Ausgangspunkt für die Gewinnung zahlreicher Pyridinderivate.

Die Condensation zwischen Aldehyden und Säuren oder deren Salzen und Estern gehört unter der Bezeichnung „Perkin'sche Reaction" zu den am eingehendsten untersuchten Synthesen überhaupt. Nachweislich ist bei dieser Condensation, dass die dabei stattfindende Wasserabspaltung ein secundärer Vorgang ist, dem stets einfache Addition im Sinne der auf Seite 10 besprochenen Aldolbildung vorhergeht.



$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + CH_3.CO.ONa = C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CH_2.CO.ONa\\ \diagdown H\end{matrix} =$$

$$= \underset{\text{Zimmtsaures Natrium}}{C_6H_5-CH=CH-CO.ONa} + H_2O$$

Mit Aldehyden und Ketonen vereinigen sich die Aldehyde in derselben Weise wie mit Säuren. Auch hier ist die Wasserabspaltung als ein secundärer Vorgang erkannt worden. Die Beständigkeit des ursprünglichen Additionsproductes ist bei diesen Condensationen Ausnahme, die secundäre Wasserabspaltung die Regel.

Kekulé [2]), dem wir die Aufklärung eines der einfachsten Condensationsvorgänge verdanken, zeigte, dass der Acetaldehyd beim Erhitzen mit den wässrigen Lösungen verschiedener Salze, insbesondere der verdünnten wässrigen Lösung des Chlorzinks in den Aldehyd der Crotonsäure (Crotonaldehyd) umgewandelt wird.

---

[1]) Ann. 215, 8.

[2]) Ber. 2, 365; Ann. 162, 92.

Durch Condensation von Furfurol $C_4H_3O—CHO$ und Acetaldehyd mit 5-procentiger Natronlauge gelangte Schmidt [1]) zum Furfuracroleïn $C_4H_3O—CH=CH—CHO$.

Ganz analog wurde aus Furfurol mit Aceton von Claisen und Ponder [2]) das Furfuralaceton

$$C_4H_3O—CH=CH—CO—CH_3$$

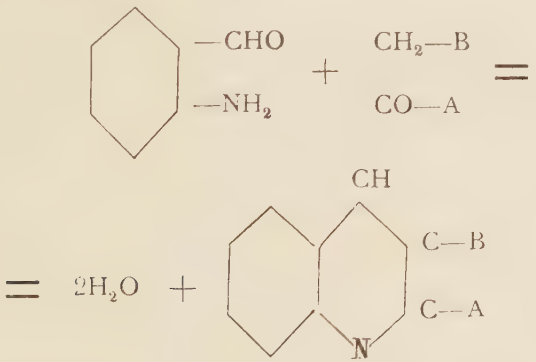
und aus diesem mit Furfurol — Difurfuralaceton

$$\begin{matrix} C_4H_3O—CH=CH \\ C_4H_3O—CH=CH \end{matrix}\!\!>O$$ erhalten.

Durch Erwärmen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Benzaldehyd und Acetaldehyd erhielt Chiozza [3]) den Zimmtaldehyd:

$$C_6H_5—CHO + CH_3—CHO =$$
$$= C_6H_5—CH=CH—CHO + H_2O$$

o-Amidobenzaldehyd condensirt sich, wie aus den Untersuchungen Friedländer's [4]) hervorgeht, mit Aldeyden, Ketonen und ähnlichen Substanzen zu Derivaten des Chinolins. Allgemein verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:



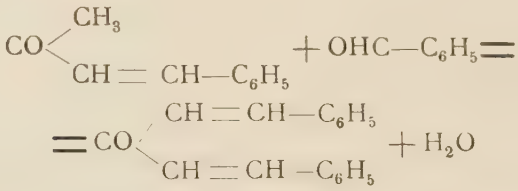
wo an Stelle von A und B — Wasserstoff, Kohlenwasser-

[1]) B. 13, 2342. [2]) Ann. 223, 139. [3]) Ann. 97, 350 [4]) B. 15, 2574.

stoffe und Carboxyl vorhanden sein können; es liegt also hier eine Synthese von sehr umfassender Ausführbarkeit vor. Wahrscheinlich tritt bei der Reaction zuerst Aldolcondensation und dann zweimal nacheinander Wasserabspaltung ein, zunächst unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes oder Ketones, dann unter Schliessung des Chinolinringes.

Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Aceton beobachtete Bayer [1]) neben anderen harzigen Producten einen öligen, unzersetzt siedenden cumarinartig riechenden Körper, der nach ihm, auf Grund seiner Entstehungsweise, das Methylketon der Zimmtsäure darstellt. In der That erhielten später Claisen und Claparède [2]) durch längeres Erhitzen des oben erwähnten Gemisches mit Essigsäureanhydrid im Rohr einen Körper der sich mit dem, inzwischen von C. Engler und A. Leist [3]) durch trockne Destillation von zimmtsaurem mit essigsaurem Kalk, dargestellten Aceto-Cinnamon $C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3$ identisch erwiesen hat.

Wird ein Gemisch von Aceto-Cinnamon (Zimmtsäuremethylketon) und Benzaldehyd mit englischer Schwefelsäure versetzt, so erstarrt dasselbe nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, aus der sich leicht Dibenzylidenaceton isoliren lässt [4]). Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:



[1]) An. 5, 82. [2]) B. 14, 2461. [3]) B. 6, 254. [4]) B. 14, 2462.

Ebenso leicht wie mit Aceton verbindet sich Benzaldehyd mit Acetophenon, indem entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5—CHO + CH_3—CO—C_6H_5 =$$
$$= CO\begin{cases} C_6H_5 \\ CH{=}CH—C_6H_5 \end{cases} + H_2O$$

ein Benzylidenacetophenon [1] (Cinnammenylphenylketon) entsteht.

Wie ich schon Seite 14 erwähnt habe, ist die Beständigkeit des ursprünglichen Additionsproductes bei der Condensation von Aldehyden mit Aldehyden und Ketonen Ausnahme, die secundäre Wasserabspaltung die Regel. Nur unter bestimmten Umständen bleibt die Reaction bei der Bildung aldolartiger Producte stehen. Während sich z. B. nach Claisen und Claparède bei der Condensation von Benzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von verdünnten Alkalien unter Wasserabspaltung direct das ungesättigte Aceto-Cinnamon bildet, entsteht nach Bayer und Drewsen [2] bei der gleichen Behandlung von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Product, das o-Nitro-β-Phenylmilchsäuremethylketon

$$\underset{(2)}{NO_2}—C_6H_4—\underset{(1)}{C}\begin{cases} O \\ H \end{cases} + CH_3—CO—CH_3 =$$
$$= NO_2—C_6H_4—C\begin{cases} OH \\ CH_2—CO—CH_3 \\ H \end{cases}$$

---

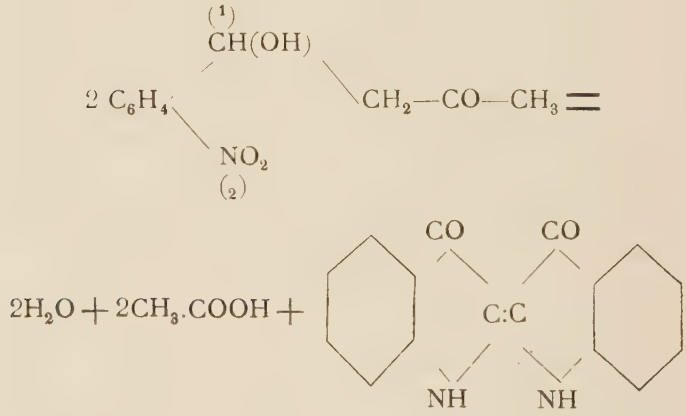
[1]) Ber. 14, 2463.

[2]) B. 15, 2856.

und aus diesem bei Einwirkung wasserentziehender Mittel das o-Nitrocinnamenylmethylketon,

$$NO_2—C_6H_4—CH \overset{(1)}{=} CH—CO—CH_3.$$
$$(2)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass das o-Nitro-β-Phenylmilchsäuremethylketon bei der weiteren Einwirkung von verdünnter Natronlauge sich unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure zum höchst wichtigen blauen Farbstoff, dem Indigo condensirt [1]).



Dieses Verfahren, von Bayer und Drewsen im Jahre 1882 veröffentlicht, liefert häufig gute Ausbeuten und hat mehrfach Anwendung als synthetische Darstellungsmethode von Indigoderivaten gefunden.

Unter denselben Versuchsbedingungen, wie bei der Condensation von o-Nitrobenzaldehyd und Aceton, gelangt man aus Aldehyd und o-Nitrobenzaldehyd zum o-Nitro-

[1]) Ber. 15, 2856.

β-Phenylmilchsäurealdehyd [1])

$$NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH_2—CHO;$$
$$(_2) \qquad (_1)$$

derselbe krystallisirt mit einem Molecül Acetaldehyd und anhydrisirt sich gerade wie die vorhergehende Verbindung zu o-Nitrozimmtaldehyd $NO_2—C_6H_4—CH=CH—CHO$.
$(_2) \qquad (_1)$

Den Unterschied in dem Verhalten des substituirten und nicht substituirten Aldehyds erklärten Bayer und Drewsen durch die Annahme, dass in beiden Fällen zuerst aldolartige Producte gebildet werden, von denen aber nur der nitrirte eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um unter den Versuchsbedingungen existiren zu können, während das nicht nitrirte sofort ein Molecül Wasser verliert.

Die später von Bayer und Becker ausgeführten Versuche zeigten, dass die sich in der Parastellung befindende Nitrogruppe sich gerade so wie die Nitrogruppe in der Orthostellung verhält: aus Paranitrobenzaldehyd und Aceton gelangten sie zum p-Nitro -β- Phenylmilchsäuremethylketon [2])

Ebenso aus p-Nitrobenzaldehyd und Aldehyd entsteht p-Nitro-β-Phenylmilchsäurealdehyd

$$NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH_2—CHO.$$
$$(_4) \qquad (_1)$$

Das Verhalten der in Metastellung befindlichen Nitrogruppe ist noch wenig studirt worden.

---

[1]) Ber. 16, 2205.

[2]) Ber. 16, 1968.

Mit 2-procentiger Natronlauge bekam Göhring [1]) aus m-Nitrobenzaldehyd und Aldehyd m-Nitro-β-Phenylmilchsäurealdehyd

$$NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH_2—CHO.$$
$$(3) \qquad (1)$$

Auf diesen Versuch ist das Studium der Nitrogruppe die sich in Metastellung befindet beschränkt. Mir war es interessant zu versuchen, ob auch bei der Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Acetophenon das Aldolproduct zu erhalten ist. Beim zweiten Theil meiner Arbeit ging ich von der Ladenburg'schen Synthese des Coniins aus. Während in allen bis jetzt bekannten Fällen bei den Condensationen von Aldehyden und Ketonen nur diejenigen Methyl-und Methylengruppen, welche direkt an das Ketoncarbonyl-CO-gebunden sind, theilnehmen, zeigt uns diese Synthese, dass schon eine Methylgruppe, die direkt an den Pyridinkern gebunden ist in Reaction tritt. Um so leichter müsste, wenn das Methyl durch Vermittelung einer-CO-gruppe an den Pyridin gebunden ist eine Condensation eintreten. Ich versuchte desshalb α-Methylpyridylketon mit Acetophenon zu condensiren.

Diese Untersuchungen bilden neben der Darstellung verschiedener neuer Körper den Gegenstand meiner Dissertation.

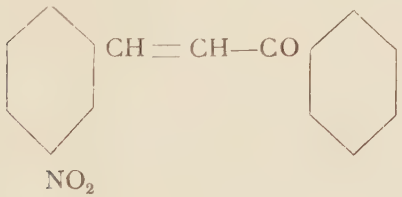
---

[1]) Ber. 18, 720.

Experimenteller Theil.

A) Ueber Condensation des m-Nitrobenzaldehyds mit Acetophenon.

m-Nitrocinnamenylphenylketon
(m-Nitrozimmtsäurephenylketon)



a) Versuch mit verd. Natronlauge in alkohol. Lösung.

7,5 gr. m-Nitrobenzaldehyd wurden in einem Kölbchen in 20 CC. absolutem Alkohol gelöst, mit 6 gr. Acetophenon versetzt und durch Eis abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde darauf, nach der Vorschrift von Bayer, unter fortwährendem Umschütteln so lange eine einpro-

centige Natronlauge tropfenweise hinzugefügt, bis die alkalische Reaction 5 Minuten bestehen blieb, wozu Ungefähr 1,4 CC. Natronlauge für 1 gr. Aldehyd erforderlich waren. Unmittelbar nach dem Vermischen trübte sich die anfangs klare Lösung milchig durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich am Boden als eine ölige Schicht von gelber Farbe absetzten. Beim weiterem Umschütteln erstarrte dieselbe zu einer krystallinischen Masse. Der Kolben wurde 24 Stunden in Eiswasser stehen gelassen und dann die feste Masse von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Körper wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann aus Benzol einigemal umkrystallisirt.

Das auf solche Weise erhaltene Keton bildet gelbliche, mikroskopisch kleine, Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 145° C (uncorr.)

In reinem Zustande ist es in Benzol, sowie auch in Eisessig in der Kälte ziemlich in der Hitze sehr leicht löslich, schwerer aber in Alkohol und in Ligroin. In Aether und in Wasser ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Keton mit schöner hellgelber Farbe auf; auf Zusatz von Wasser fällt es wieder aus.

Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie bei diesem Verfahren eine sehr gute.

Die ausgeführte Elementaranalyse ergab für die Formel

$$NO_2—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_5$$

gut stimmende Zahlen:

1. 0,208 gr. Substanz lieferten 0,543 gr. CO_2 und 0,0885 gr. H_2O entsprechend 71,15 % C und 4,74 % H

II. 0,162 gr. Substanz lieferten bei 18,5°C und 755 mm. Barometerstand 8,2 CC Stickstoff entsprechend 5,91 % N

Berechnet für: $C_{15}H_{11}NO_3$	Gefunden I	II.
C = 71,14%	71,15%	—
H = 4,35%	4,71%	—
N = 5,53%	—	5,91%
O = 18,98%		
100,00%		

Das entstandene Condensationsproduct hat sich im Sinne folgender Gleichung gebildet:

$$NO_2—C_6H_4—CHO + CH_3—CO—C_6H_5 =$$
$$= NO_2—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_5 + H_2O$$

In der That verläuft aber die Reaction nicht so glatt, wie sie hier durch die Gleichung ausgedrückt ist. Es ist vielmehr anzunehmen, dass auch hier, wie bei allen analogen Vorgängen die Wasserabspaltung ein secundärer Vorgang ist, dem stets einfache Addition der beiden Molecüle im Sinne der Aldolbildung vorhergeht:

$$NO_2—C_6H_4—CHO + CH_3—CO—C_6H_5 =$$
$$= NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH_2—CO—C_6H_5$$

Da nun die Aldolkörper in Alkohol sehr leicht löslich sind, so war ich, um das möglicherweise nicht verwandelte Aldol zu finden auf die, von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirten Mutterlauge hingewiesen. Eine Concentration derselben durch Abdampfen des Alkohols in der Hitze behufs Beförderung der Krystallisation aus der eingeengten Flüssigkeit musste vermieden werden, da

sich das Aldolproduct in der Wärme durch die, noch in Lösung vorhandene Natronlauge, unter Wasserabspaltung in das ungesättigte Keton umsetzt. Die Lauge wurde deshalb stehen gelassen und nach einigen Wochen schieden sich lange gelbliche Nadeln aus, die sich in der That als mit dem später zu beschreibenden m-Nitro-β-Phenylmilchsäurephenylketon identisch erwiesen hatten.

Die auf Seite 21 beschriebene Darstellung des m-Nitrocinnamenylphenylketons wurde später in der Weise modificirt, dass anstatt 1,4 gr. Natronlauge für 1 gr. Aldehyd nur die Hälfte von derselben Concentration genommen wurde. Obgleich die Lösung nicht alkalisch wurde, ging die Reaction doch vor sich, verlief aber langsamer als bei dem ersten Versuche. Auch schon eine ganz minimale Menge von Natronlauge war im Stande das m-Nitrobenzaldehyd mit Acetophenon zu condensiren.

b) Versuch mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure.

Es wurden zu diesem Zwecke 2,5 gr. m-Nitrobenzaldehyd in wenig Eisessig gelöst, mit 2 gr. Acetophenon versetzt uud etwa 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure tropfenweise zugefügt. Zuerst nahm die Lösung eine dunkelrothe Farbe an und nach 5-6-stündigem Stehen begannen gelbe Kryställchen auszufallen. Die Lösung wurde während des Eintragens der Schwefelsäure und des Stehens mit Eis gekühlt. Nach dem Verlauf eines Tages wurde die Lauge von den Krystallen

abfiltrirt und diese letztere mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gut ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein Körper erhalten, der dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie der mit verdünnter Natronlauge erhaltene besass.

Die Elementaranalyse ergab:

0,154 gr. Substanz lieferten 0,401 gr. CO_2 und 0,065 gr. H_2O entsprechend 70,97 % C und 4,67 % H

Berechnet für	Gefunden
$C_{15}H_{11}NO_3$	—
C = 71,14 %	70,97 %
H = 4,35 %	4,67 %

c) Condensation durch Erhitzen für sich.

Es war mir sehr interessant zu erfahren ob die Condensation schon ohne Anwendung condensirender Mittel, blos durch Erhitzen für sich, auch im Sinne der früher erwähnten Formel

$$NO_2—C_6H_4—CHO + CH_3—CO—C_6H_5 =$$
$$= NO_2—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_5 + H_2O$$

oder vielleicht anders verlaufen werde. Zu diesem Zwecke wurden die berechneten Mengen des m-Nitrobenzaldehyds und des Acetophenons etwa zwei Stunden am Kühlrohr zum Sieden erhitzt, worauf die ganze Flüssigkeit beim Erkalten erstarrte. Nach dem Auswaschen mit verdünntem Alkohol wurde dieselbe aus absolutem zwei Mal umkrystallisirt. Ich erhielt auf diese Weise Krystalle, deren Eigenschaften und deren Schmelzpunkt genau mit

denjenigen des Körpers, der durch verdünnte Natronlauge erhalten wurde übereinstimmten.

Dibromadditionsproduct

$$NO_2{}_{(3)}—C_6H_4—CHBr{}_{(1)}—CHBr—CO—C_6H_5$$

5 gr. m-Nitrocinnamenylphenylketon wurden in wenig Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge (3,16 gr.) Brom versetzt. Dasselbe verschwand sofort und nach einigen Minuten begannen gelbe Kryställchen auszufallen (bei Zusatz von wenig Wasser fällt das Dibromid fast quantitativ aus). Das Gemenge wurde mehrere Stunden stehen gelassen, alsdann die Lauge vom Körper abfiltrirt und letzterer mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Hierauf wurde derselbe aus 90-procentiger Essigsäure zweimal umkrystallisirt.

Das Dibromid stellt schöne rhombische glänzende schnee-weisse Krystalle dar, die bei 181° C (uncorr.) schmelzen. In heissem Eisessig und in heissem Benzol sind sie sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Aether.

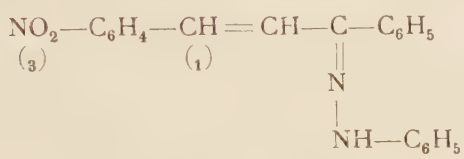
Ausbeute fast quantitativ.

Eine Brombestimmung ergab:

0,142 gr. Substanz lieferten 0,130 gr. AgBr entsprechend 0,0553 gr. Br oder 38,94 %

Berechnet für	Gefunden
$C_{15}H_{11}NO_3Br_2$	—
Br = 38,74 %	38,94 %

Phenylhydrazinverbindung.



Die Ketone zeichnen sich bekanntlich durch ihre Fähigkeit aus, mit Hydroxylamin [1]) und Phenylhydrazin [2]) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt Ketoxime bezw. Hydrazone zu liefern, was ein wichtiger Beweis für das Vorhandensein der Ketoncarbonyl-CO-gruppe ist. Ich stellte daher, um dieselbe im früher dargestellten Körper nachzuweisen das Hydrazon dar.

3 gr. Keton in Eisessig gelöst wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in einem Kölbchen gemischt und einige Tage stehen gelassen. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser schied sich das Hydrazon in Form eines gelben flockigen Niederschlages aus. Filtrirt man denselben sofort nach dem Ausfallen ab, so bekommt man eine gelbe schmierige Masse, die nicht zu krystallisiren ist; läst man ihn dagegen einige Tage in der Lauge stehen, so wird er krystallinisch. Die auf dem Filter gesammelte Krystallmasse wurde gut ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das auf solche Weise erhaltene Hydrazon stellt schöne lange gelbe glänzende Nädelchen dar.

Schmelzpunkt 123° C (uncorr.).

---

[1]) V. Meyer, B. 15, 1324, 2783.

[2]) E. Fischer, B. 17. 572; 14, 661.

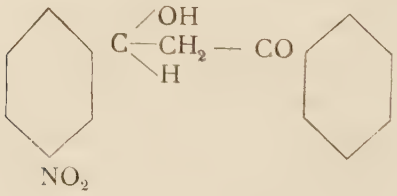
Eine Stickstoffbestimmung ergab für die oben angegebene Formel gut stimmende Zahl:

0,· 107 gr. Substanz lieferten bei 18° C und 760 mm. Barometerstand 11, 2 CC Stickstoff entsprechend 12, 31 % N

$$N = 11,2 \frac{273}{273 + 18} \cdot \frac{760}{760} \cdot 0,001256 \frac{100}{0,107}$$

Berechnet für	Gefunden
$C_{21}H_{17}N_3O_2$	—
N = 12,24 %	12,31 %

m-Nitro-β-Phenylmilchsäurephenylketon



Wird eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon mit verdünnter Natronlauge versetzt, so bekommt man, wie ich schon früher beschrieben habe, unter Wasserabspaltung direct das ungesättigte Keton. Unter denselben Bedingungen, aber in wässriger Lösung bleibt die Reaction bei der Bildung eines aldolartigen Productes stehen:

$$NO_2—C_6H_4—CHO + CH_3—CO—C_6H_5 =$$
$$= NO_2—C_6H_4—CH(OH)—CH_2—CO—C_6H_5.$$

Es entsteht das m-Nitro-β-Phenylmilchsäurephenylketon welches erst bei der Einwirkung wasserentziehnder

Mittel, in das m-Nitrocinnamenylphenylketon übergeht.

Die beim ersten Versuch angewandte einprocentige Natronlauge (auf 6 gr. Acetophenon und 7, 5 gr. m-Nitrobenzaldehyd eine etwa 10-fache Menge Wasser und 11 CC Natronlauge) erwies sich als unpraktisch, da bei ihrer Verwendung die Condensation sehr langsam verläuft, so dass ich das Reactionsproduct erst nach monatelangem Stehen in geringer Menge erhielt, wobei der grösste Teil der genommenen Körper unverändert blieb. Der condensirte Teil schied sich in gelblichen dicken Krystallen aus, die beim einmaligen Auskrystallisiren aus Alkohol ganz weiss wurden. Sie schmolzen bei 86°C (uncorr.)

Besser, ja sogar sehr leicht, gelang mir der Versuch als ich anstatt dieser einprocentigen—zehnprocentige Natronlauge verwendete.

Ein im Verhältnis der Moleculargewichte bereitetes Gemisch von m-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon wurde gelinde erwärmt, bis sich der Aldehyd im Acetophenon löste. Die Lösung wurde dann mit circa einer 10-fachen Menge ganz kaltem Wasser und mit zehnprocentiger Natronlauge (etwa 0,7 CC für 1 gr. Aldehyd) rasch versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Sofort fielen Flocken aus. Unter öfterem Umschütteln wurde die Masse einen Tag lang in der Kälte stehen gelassen, alsdann die Lauge abfiltrirt und der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag mit ganz verdünntem Alkohol gut ausgewaschen. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt stellt er dicke lange grünlich-gelbe Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 85-86° C (uncorr.) besitzen.

In Alkohol, Aether, Benzol und CS_2 ist das

m-Nitro-β-phenylmilchsäurephenylketon sehr leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich. Durch Kochen des Oxyketons mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser entsteht glatt m-Nitrocinnamenylphenylketon

$$NO_2—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_5$$

unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O.

Brom wird nicht addirt.

Die ausgeführte Elementaranalyse ergab für die oben angegebene Formel übereinstimmende Resultate:

I. 0,2355 gr. Substanz lieferten 0,572 gr. CO_2 und 0,1075gr. H_2O entsprechend 66,24 % C und 5,05%H

II. 0, 222 gr. Substanz lieferten bei 23°C und 755mm. Barometerstand 10CC Stickstoff entsprechend 5,18 % N

Berechnet für: $C_{15}H_{13}NO_4$	Gefunden I	II.
C = 66,42%	66,24%	—
H = 4,80 %	5,05%	—
N = 5,17%	—	5,18%
O = 23,61%		
100,00%		

Meine Versuche die Benzoylverbindung des m-Nitro-β-phenylmilchsäurephenylketons nach dem Verfahren von Baumann [1]), welches darin besteht, dass man die Alkohole durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoyl-

[1]) B. 19, 3218.

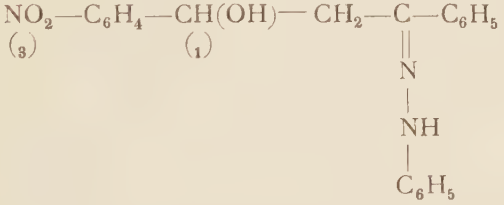
chlorid in feste, im Wasser unlösliche Verbindungen überführt, darzustellen, ergaben kein positives Resultat. Das lässt sich durch die Unbeständigkeit des Aldolkörpers erklären, das sich in das ungesättigte Keton verwandelt, noch ehe die oben erwähnte Verbindung entsteht.

In der That bekam ich, als ich dieselbe darstellen wollte, einen Körper, der einen Schmelzpunkt von 145° C besass, was als ein Beweis dafür dienen kann, dass derselbe mit dem m-Nitrocinnamenylphenylketon identisch ist. Auch die anderen Eigenschaften des erhaltenen Körpers bestätigten dies.

Phenylhydrazinverbindung

des

m-Nitro-β-phenylmilchsäurephenylketons



Wird die ätherische Lösung des Ketons mit Phenylhydarzin versetzt, so scheidet sich das Hydrazon nach langsamen Verdunsten des Aethers in gelben Krystallen aus. Es löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol auf und wird durch Wasser wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellt das Hydrazon schöne gelbe Nadeln dar.

Schmelzpunkt 136° C (uncorr.)

Die Stickstoffanalyse ergab:

0,116 gr. Substanz lieferten bei 21°C und 757 mm Barometerstand 11,8 CC Stickstoff entsprechend 11,8 % N.

Berechnet für	Gefunden
$C_{21}H_{19}N_3O_3$	—
N = 11,63 %	11,8 %

B) Ueber Condensation des m-Nitrobenzaldehyds mit α-Methylpyridylketon.

Bevor ich die Aussführung der Condensation selbst beschreibe, möchte ich mit wenigen Worten die Gewinnung des zu diesem Zwecke nötigen α-Methylpyridylketons besprechen.

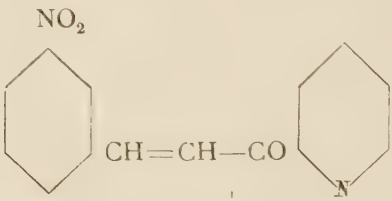
Dasselbe wurde aus essigsaurem und pikolinsaurem Kalk nach der Vorschrift von Engler-Rosumoff [1] durch trockne Destillation erhalten. Den essigsauren Kalk erhielt ich, indem ich Calciumcarbonat in heisser verdünnter Essigsäure löste, abfiltrirte und die erhaltene Lösung zur Trockne eindampfte. Das so erhaltene Calciumacetat wurde gut getrocknet, fein zerrieben und mit dem ebenso behandelten käuflichen pikolinsauren Kalk gleichmässig vermischt Das Gemisch wurde in Portionen von ca 15 gr. in kleine Retorten der trocknen Destillation unterworfen. Anfangs entwiechen schwere, stark nach Pyridin riechende braune Dämpfe, die sich im Kühlrohr nicht conden-

[1]) Rosumoff, Inaug. Dissert. Jena 1889

sirten, dann destillirte ein schwarzes, dickflüssiges, ebenso stark nach Pyridinbasen riechendes Oel über. Am besten fiel die Ausbeute aus, wenn ein Ueberschuss an essigsaurem Kalk, und zwar etwa 33 % mehr, als die theoretisch berechnete Menge angewendet wurde. Aus einem Gemisch von 200 gr. picolinsaurem Calcium mit 150 gr. essigsaurem Kalk erhielt ich 98 gr. Rohdestillat. Das Rohproduct wurde gut getrocknet und einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei ich aus diesen 98 gr.— 38 gr. reines α-Methylpyridylketon erhielt, also 22, 3 % der theoretischen Menge. Als reines Keton betrachtete ich nur das bei 190—195° übergelaufene Destillat.

Die Ausbeute an α-Methylpyridylketon hängt auch von der Beschaffenheit der angewandten Substanzen ab. Je trockner sie sind und je feiner sie zerrieben sind, desto grösser ist sie.

m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketon
(m-Nitrozimmtsäure-α-pyridylketon)



11, 4 gr. m-Nitrobenzaldehyd wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 9 gr. α-Methylpyridylketon versetzt. Dazu wurden dann 10CC zehnprocentiger Natronlauge langsam, unter Abkühlen und fortwährendem Umschütteln zugefügt, wobei die ganze Masse

fest wurde. Nach einigen Stunden wurde die Lauge abfiltrirt und die feste Masse so lange mit Alkohol gewaschen, bis der Geruch nach α-Methylpyridylketon verschwunden war. Aus Benzol umkrystallisirt gab sie sehr hübsche, diamantglänzende Schuppen von grüner Farbe mit einem Stich ins gelbliche.

Schmelzpunkt 178° C (uncorr.)

In Eisessig, Benzol und Chloroform ist das Keton sehr leicht löslich, in Alkohol aber fast unlöslich.

Ausbeute sehr gut.

Die Analysen ergaben für die Formel

$NO_2—C_6H_4—CH=CH—CO—C_5H_4N$

gut stimmende Zahlen:

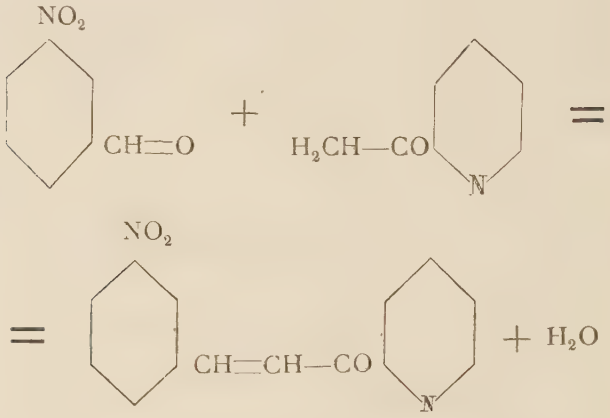
I. 0.161 gr. Substanz lieferten 0,390 gr. CO_2 und 0,062 gr. H_2O entsprechend 66,02 % C und 4,22 % H

II. 0,139 gr. Substanz lieferten bei 19°C und 759 mm. Barometerstand 12,6 CC Stickstoff entsprechend 10,63 % N

III. 0,306 gr. Substanz lieferten bei 21° C und 755 mm. Barometerstand 29 CC Stickstoff entsprechend 10,99 % N.

	Berechnet für.	Gefunden		
	$C_{14}H_{10}N_2O_3$	I.	II.	III.
C =	66,14%	66,02%	—	—
H =	3,94%	4,22%	—	—
N =	11,02%	—	10,63%	10,99%
O =	18,90%			
	100,00%			

Die Bildung des Ketons kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Bei der Anwendung einer wässrigen Lösung hoffte ich, wie bei der Condensation des m-Nitrobenzaldehyds mit Acetophenon ein aldolartiges Product zu erhalten. Das traf aber hier nicht ein; ich bekam vielmehr die eben beschriebene ungesättigte Verbindung. Auch bei der Verwendung von einprocentiger Natronlauge konnte das Aldolproduct nicht isolirt werden. Die Unbeständigkeit dieses Körpers lässt sich vielleicht durch die Anwesenheit des Pyridinkerns im Molecül erklären.

Einwirkung von Brom
auf das Keton

Zu einer Chloroformlösung von 2 gr. Keton wurde die berechnete Menge Brom tropfenweise zugegeben. Es fiel nach einiger Zeit ein ziegelrother Niederschlag

aus, der vermuthlich das Dibromadditionsproduct war. Eine Probe des letzteren krystallinisch zu erhalten, behufs Untersuchung auf seinem Bromgehalt, misslang, da der aus heissem Alkohol krystallisirende Körper sich als das m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketon

$$NO_2{}_{(3)}—C_6H_4—CH{}_{(1)}=CH—CO—C_5H_4N$$

erwies. Indem mir also auf solche Weise die Reindarstellung des Bromadditionsproductes durch Krystallisation misslang, musste ich mich mit der Untersuchung des Rohproductes begnügen. Eine Analyse der nicht umkrystallisirten Substanz ergab für Brom den Werth von etwa zwei Atomen im Molecül:

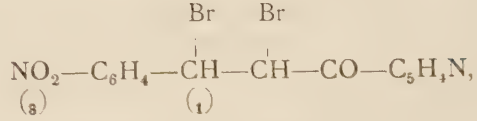
0,152 gr. Substanz liferten 0,132 gr. AgBr oder 0,0558 gr. Br entsprechend 36, 71 % Br.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{10}N_2O_3Br_2$	—
Br = 38,65 %	36,71 %

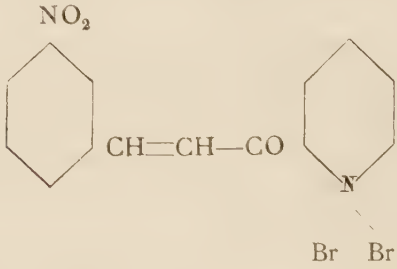
Die oben erhaltene Bromverbindung ist, wie schon bemerkt wurde, sehr unbeständig. Bei gelindem Erwärmen zerfällt sie sehr leicht in Brom und m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketon. Auch schon beim Liegen zersetzt sich dieselbe in ihre Komponenten. Beim Uebergiessen mit Ammoniak verschwindet die ziegelrothe Farbe sofort, indem das addirte Brom in diesem aufgelöst wird — und das ungesättigte Keton bleibt züruck.

Bei der Einwirkung von Brom auf das m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketon können zwei verschiedene Additionsproducte entstehen:

das Brom tritt in die Seitenkette ein,



oder es lagert sich an den Stickstoff an



Da nun aber das erhaltene Dibromid dunkelroth und sehr unbeständig ist, so kann von diesen beiden Fällen der erste nicht vorliegen, denn das Additionsproduct würde dann sehr beständig sein. Es ist also vielmehr anzunehmen, dass das Brom sich beim Stickstoff angelagert hat. Ein Versuch, dasselbe auch in die Seitenkette durch Versetzen der Chloroformlösung des Ketons mit einer 2-facher Menge Brom einzuführen ergab dasselbe ziegelrothe Product. Eine Probe des Ketons im Exsiccator über Brom stehen gelassen zersetzte sich zu einer dunklen zähen Masse.

Das salzsaure Salz
$C_{14}H_{10}N_2O_3 . HCl$

wurde durch Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure zur reinen Base erhalten. Dasselbe schied sich nach lan-

gem Stehen aus; schneller, wenn die salzsaure Lösung etwas eingedampft wird.

Es bildet feine lange Nädelchen von grünlicher Farbe, die sich theilweise beim Erhitzen auf 145°C zersetzen und dann bei 159°C (uncorr.) schmelzen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und kann aus diesem umkrystallisirt werden.

Das Bichromat

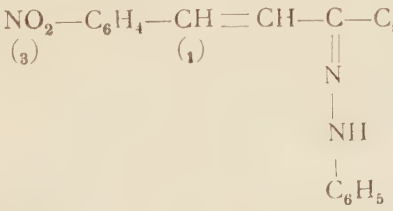
$C_{11}H_{10}N_2O_3.H_2Cr_2O_7$

Wird die schwefelsaure Lösung des Ketons mit concentrirter Kaliumbichromatlösung versetzt und etwas eingedampft, so scheidet sich das Bichromat beim Erkalten in gelbe Nädelchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Phenylhydrazinverbindung

des

m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketons



Mit einem Molecül Phenylhydrazin vereinigt sich das Keton in Eisessiglösung leicht zu einem Hydrazon, das erst beim Vermischen der Lösung mit Wasser als ein

flockiger Niederschlag ausfällt. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt es sehr schöne, glänzende, schwach roth gefärbte Blättchen dar.

Die Stickstoffanalyse lieferte folgendes:

0,159 gr. Substanz gaben bei 19° C und 756,5 mm. Barometerstand 22 CC Stickstoff entsprechend 16,13% N

Berechnet für	Gefunden
$C_{20}H_{16}O_2N_4$	—
N = 16,27 %	16,13 %

Das Platinchloriddoppelsalz

$(NO_2.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_5H_4N)_2\,(HCl)_2\,PtCl_4$

Dasselbe wurde beim Zufügen von Platinchlorid zur concentrirten salzsauren Lösung des m-Nitrocinnamenyl-α-pyridylketons erhalten. Es bildet gelbe blättrige Krystalle die bis 250° unter gelinder Zersetzung noch nicht schmelzen.

Die Platinbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

0,231 gr. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0495 gr. Platin.

Berechnet	Gefunden
—	—
Pt. = 21,20 %	21,42 %

Das Quecksilberchloriddoppelsalz

Wird eine alkoholisch-benzolische Lösung des Ketons mit Quecksilberchloridlösung versetzt, so scheidet sich das Doppelsalz als weisser amorpher Niederschlag aus, welcher aus Wasser umkrystallisirt schnee-weisse Flocken bildet.

Zusammenstellung der während der Arbeit neu dargestellten Körper.

1) m-Nitrocinnamenylphenylketon — aus m-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon in alkoholischer Lösung.

a) Dibromadditionsproduct.

b) Phenylhydrazinverbindung.

2) m-Nitro - β - Phenylmilchsäurephenylketon — aus m-Nitrobenzaldehyd und Acetophenon in wässriger Lösung.

a) Phenylhydrazinverbindung

3) m-Nitrocinnamenyl-α-Pyridylketon—aus m-Nitrobenzaldehyd und α-Methylpyridylketon.

a) Bromadditionsproduct.

b) Das salzsaure Salz.

c) Das Bichromat.

d) Phenylhydrazinverbindung.

e) Das Platinchloriddoppelsalz.

f) Das Quecksilberchloriddoppelsalz.

Karlsruhe, 18 November 1894.